



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

WESLEY FELIPE OLIVEIRA DE MATOS

**CONTRIBUIÇÕES AO ESTUDO DE OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
INTERAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE (II) COM GLIFOSATO COMERCIAL**

CERRO LARGO

2018

WESLEY FELIPE OLIVEIRA DE MATOS

**CONTRIBUIÇÕES AO ESTUDO DE OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
INTERAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE (II) COM GLIFOSATO COMERCIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado ao título da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul

Orientador. Prof. Dr. Ildemar Mayer

CERRO LARGO

2018

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Matos, Wesley Felipe Oliveira de
Contribuições ao estudo de obtenção, caracterização e
interação do óxido de cobre (II) com glifosato comercial
/ Wesley Felipe Oliveira de Matos. -- 2018.
44 f.:il.

Orientador: Doutor Ildemar Mayer.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS ,
2018.

1. Óxido Cúprico. 2. Glifosato. 3. Material
Estruturado. I. Mayer, Ildemar, orient. II. Universidade
Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

WESLEY FELIPE OLIVEIRA DE MATOS

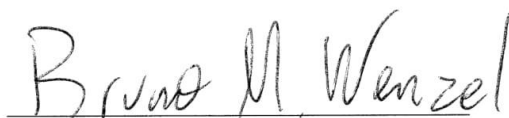
CONTRIBUIÇÕES AO ESTUDO DE OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E INTERAÇÃO
DE ÓXIDO DE COBRE (II) COM GLIFOSATO COMERCIAL

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Graduação de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira sul.

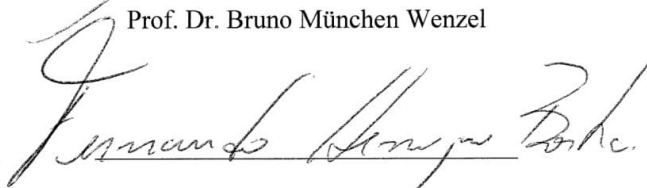
Orientador. Prof. Dr. Ildemar Mayer

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca
em: 06/12/2018

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Bruno München Wenzel



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba



Prof. Dr. Ildemar Mayer

RESUMO

Este trabalho apresenta a obtenção por dois diferentes métodos de um (nano)material derivado de óxido de cobre II (CuO), sua caracterização estrutural/morfológica e espectroscópica, bem como o estudo de sua interação com o pesticida glifosato. O glifosato é amplamente utilizado no mundo todo e seu uso excessivo pode provocar um aumento na resistência de plantas invasoras, além de potenciais riscos à saúde humana. Consequentemente, verifica-se a necessidade do controle, sensoriamento e remediação deste agente. O uso de (nano)partículas derivadas de óxidos metálicos vêm crescendo em diversos campos da tecnologia, pois apresentam excelentes propriedades físicas, químicas, condutoras, fotoquímicas, catalíticas e eletrocatalíticas. Assim, neste trabalho buscou-se sintetizar (nano)partículas de óxido cúprico por meio do método alcotérmico, com posterior calcinação, sendo este um método simples, de baixo custo e não poluidor. Estes (nano)materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção no ultravioleta e violeta (UV-Vis) e no infravermelho (FTIR), difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e microanálise de raio X por dispersão em energia (EDS). As interações deste óxido de cobre II com o glifosato foram acompanhadas por espectroscopia UV-Vis, variando-se tanto a concentração do pesticida quanto do CuO particulado. Também buscou-se avaliar a atividade bactericida destas (nano)partículas desenvolvidas frente a *Escherichia Coli* e *Staphylococcus aureus*. O método alcotérmico demonstrou ser uma forma simples, viável e não agressiva ao ambiente para obtenção de óxido de cobre (II). Os resultados da caracterização com o método usando calcinação apresentou a formação de um CuO policristalino.

Palavras-chave: Material Estruturado. Óxido Cúprico. Glifosato.

ABSTRACT

This work presents a synthesis by two different methods of a (nano)material derived from copper oxide II (CuO), its structural / morphological and spectroscopic characterization, as well as the study of its interaction with the pesticide glyphosate. Glyphosate is widely used around the world and its overuse can lead to increased resistance of invasive plants and potential human health risks. Consequently, there is the need for control, sensing and remediation of this agent. The use of (nano)particles derived from metallic oxides has been growing in several fields of technology, due to its excellent physical, chemical, conductive, photochemical, catalytic and electrocatalytic properties. Thus, this work aims to synthesize (nano)cupric oxide particles by the alcothermic method, with subsequent calcination, which is a simple, low cost and non-polluting method. These (nano) materials were characterized by ultraviolet and visible (UV-Vis) and infrared (FTIR) absorption spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive X-ray microanalysis (EDS). The interactions of this copper oxide II particles with glyphosate were observed by UV-Vis spectroscopy, varying both the concentration of the pesticide and the particulate CuO. Was also evaluated the antibacterial activity of these (nano)particles developed against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The alcothermic method has been shown to be a simple, viable and non-aggressive form of the copper (II) oxide environment. The results of the characterization with the method using calcination showed the formation of a polycrystalline CuO.

Keywords: Structured Materials. Cupric Oxide. Glyphosate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Glifosato Dipil comercial de concentração de 48%.....	11
Figura 2 - Fórmula molecular neutra do glifosato.....	11
Figura 3- Estrutura do óxido de cobre (II).....	14
Figura 4- Imagem da solução após colocar hidróxido de sódio (esquerda) e da solução após ficar uma hora na chapa aquecedora (direita).....	17
Figura 5- Solução após 24h com o sobrenadante e o precipitado.	17
Figura 6- Material resultante após tratamento térmico a 500°C que necessita ser macerado (esquerda) e material já macerado e armazenado em um tubo do tipo <i>ependorf</i>	18
Figura 7- Representação de uma situação hipotética contendo uma amostra num compartimento de comprimento de caminho b através do qual passa uma luz monocromática.	21
Figura 8- Imagens de DRX de pó do material particulado de CuO com tratamento térmico. .	24
Figura 9- Imagens de MEV da amostra particulada de CuO sem tratamento térmico.....	26
Figura 10- Imagem MEV/EDS da amostra particulada formada por CuO sem tratamento térmico e mapa de distribuição elementar.	27
Figura 11- Mapa de distribuição elementar e espectro EDS da amostra particulada formada por CuO sem tratamento térmico.....	28
Figura 12- Imagens de MEV da amostra particulada formada por CuO com tratamento térmico.	29
Figura 13- Imagem MEV/EDS e mapa de distribuição elementar da amostra particulada formada por CuO com tratamento térmico.....	30
Figura 14- Mapa de distribuição elementar e espectro EDS da amostra particulada formada por CuO com tratamento térmico.	31
Figura 15- Espectro na região do infravermelho do material particulado formado por CuO (A) sem tratamento térmico e (B) com tratamento térmico, ambos em pastilha de KBr.....	33
Figura 16- Espectro de uma solução de CuO em água (...) e etanol (----).	34
Figura 17- Espectros de soluções contendo glifosato comercial em etanol. No detalhe: Correlação linear da absorbância em 225 nm (■) e em 275 nm (●) vs. concentração de glifosato.	34
Figura 18 - I. Espectros do CuO em etanol na ausência e na presença de glifosato: (a) 0,0; (b) 39; (c) 79; (d) 118 e (e) 158 $\mu\text{mol.dm}^{-3}$, obtidos no início (----) e após um tempo de estabilização (—). No detalhe: Variação da absorbância ($\lambda = 275 \text{ nm}$) em função da [glifosato comercial].	35

Figura 19- Espectros do material particulado de CuO com tratamento térmico em etanol na ausência e na presença de glifosato comercial, na faixa de 0,0 a 1,0 mmol.L ⁻¹ . No detalhe: Correlação linear da absorbância em 225 nm (■) e em 275 nm (●) vs. concentração de glifosato.	36
Figura 20- Efeito da variação da concentração de CuO particulado frente a uma concentração de glifosato comercial constante de 5,61 μmol.L ⁻¹ . No detalhe: Correlação linear da absorbância em 290 e 415 nm vs. concentração de CuO.	37
Figura 21- Comportamento linear da absorção em (I) 290 e (III) 415 nm em função da variação da concentração de CuO, bem como os respectivos desvios provocados pela saturação em (II) 290 e (IV) 415 nm.	37
Figura 22- Correlação do inverso da variação da absorbância em (I) 290 e (II) 415 nm em função do inverso da concentração de CuO particulado.	38
Figura 23- Esquerda: Bactérias de S.Aureus após a aplicação de 1 mg/mL de CuO . Direita: As bactérias 48 horas após a aplicação de 1 mg/mL de CuO.	39

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1	GLIFOSATO	11
2.2	NANOTECNOLOGIA.....	13
2.3	ÓXIDO DE COBRE (II)	14
3	METODOLOGIA	16
3.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CuO	16
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CuO	18
3.2.1	DRX	18
3.2.2	MEV/EDS	19
3.2.3	IR	19
3.2.4	UV-VIS.....	20
3.3	INTERAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO DE CuO COM O GLIFOSATO ..	22
3.4	CAPACIDADE ANTIBACTERIANA DO MATERIAL PARTICULADO DE CuO.	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	DRX.....	24
4.2	ANÁLISE DE MEV/EDS DO MATERIAL DERIVADO DE CuO	25
4.3	IR	32
4.4	UV-VIS.....	33
4.5	INTERAÇÕES ENTRE O MATERIAL PARTICULADO DE CuO E GLIFOSATO COMERCIAL.....	34
4.6	CAPACIDADE ANTIBACTERIANA DOS MATERIAIS PARTICULADOS DE CuO.....	38
5	CONCLUSÃO	40
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o ambiente nos faz prestar mais atenção com o que está sendo feito com o nosso ar, água e solo. Agentes poluidores ou tóxicos podem prejudicar não apenas a saúde local, mas também, toda a vizinhança. Assim se torna necessário um estudo sobre agentes presentes no nosso dia a dia e seu impacto no ambiente.

Para uma maior eficácia no cultivo de espécies é muito frequentemente utilizado pesticidas, pois estes têm a capacidade de controlar e destruir pragas e erva daninhas. Porém, seu uso excessivo traz efeitos adversos. O uso de pesticidas pode trazer problemas na vida animal como por exemplo, destruição de habitats de aves e redução na população de insetos polinizadores. E também na saúde humana, como por exemplo, problemas neurológicos, respiratórios, infertilidade, má formação fetal e diversos tipos de câncer (VAN BRUGGEN, 2018).

Os pesticidas são divididos em herbicidas, fungicidas e inseticidas. Dentre eles há um pesticida muito usado na agricultura, o glifosato. Ele é um herbicida utilizado no controle de ervas daninhas (BHASKARA, 2006). Seu uso é feito antes do plantio para culturas agrícolas tradicionais e após plantio para culturas geneticamente modificadas e resistentes ao glifosato (JUNIOR, 2002).

Segundo Junior (2002) há três tipos de glifosato que são comercializados: Glifosato-sesquisódio (patenteados por Monsanto e vendido como *Round-up®*), glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta®) e glifosato-isopropilamônio.

O glifosato é um herbicida organofosforado de ampla aplicação, não seletivo, pós-emergente, amplamente utilizado para controlar plantas anuais e perenes (SHARMA, 2012). Há evidências de efeitos negativos no ambiente devido à resistência adquirida por algumas espécies após o uso prolongado do herbicida (JUNIOR, 2002). Logo, a resistência adquirida pelas plantas junto com o aumento das cargas de glifosato que necessitam ser usadas, causam um acúmulo que pode ser perigoso ao ambiente. Tecnologias como filtração por membranas, adsorção de superfície, degradação biológica, fitoremediação, processos oxidativos avançados, dentre outras, estão sendo usadas para o tratamento de solos e águas contaminadas com pesticidas. Além destas opções, existem outras (nano)tecnologias, as quais surgiram nos últimos anos como uma opção para detecção e remediação de pesticidas. E, as (nano)partículas fazem parte desta tecnologia, evidenciadas pelas suas interessantes propriedades físicas, químicas, condutoras, fotofísicas, fotoquímicas, catalíticas e eletrocatalíticas, principalmente decorrentes de sua elevada razão área superficial e volume e estrutura eletrônica. Dentre elas, destacam-se aquelas derivadas de óxidos de cobre, em especial as de CuO, que são muito

atraentes devido às suas propriedades de transferência de calor e condutividade, além do baixo custo de produção e de suas aplicações bactericidas, excelente atividade catalítica, bem como suas propriedades ópticas e magnéticas, quando comparadas com aquelas derivadas de outros metais de transição.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e verificar aplicações para materiais particulados de óxido de cobre (II), buscando utilizar um método de obtenção simples, viável e não poluidor. Dentre as aplicações, foi buscado avaliar a interação entre o CuO e glifosato e a sua capacidade antibacteriana frente a *Escherichia Coli* e *Staphylococcus aureus*.

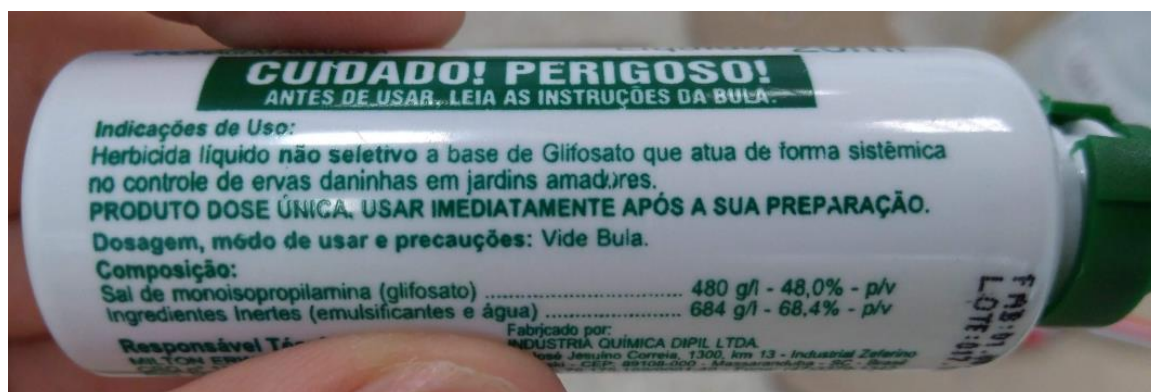
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são abordados estudos sobre glifosato, (nano)partículas metálicas e óxido de cobre, na intenção de melhor entender sobre efeitos ao ambiente e importâncias desses agentes.

2.1 GLIFOSATO

O glifosato é um herbicida muito utilizado na agricultura, pois tem grande eficácia na remoção de ervas daninha e apresenta baixa toxicidade. Ele geralmente é vendido em concentrações de 48% (m/v) e as doses são aplicadas em aproximadamente 5 L/ha. (COUTINHO, 2005).

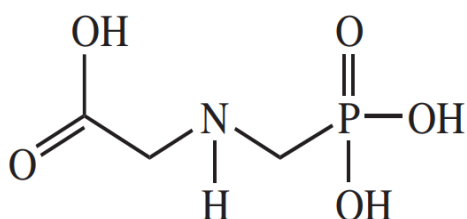
Figura 1- Glifosato Dipil comercial de concentração de 48%.



Fonte: Autor, 2018.

O glifosato é indicado no controle de plantas invasoras em culturas de arroz, citros, cana-de-açúcar, café, uva, maçã, milho, pastagens, soja, cacau, plantio direto do algodão, entre outros (JUNIOR, O.P.A., 2002). De acordo com Coutinho (2005) as plantas morrem em poucos dias ou semanas e, devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive. Sua fórmula molecular neutra é apresentada na Figura 2, onde se observa a presença de grupos ácidos carboxila e fosfônico, bem como um grupo básico amina.

Figura 2 - Fórmula molecular neutra do glifosato.



Fonte: COUTINHO, 2005.

Segundo Junior (2002), o uso frequente de glifosato traz como resultado ervas daninhas mais resistentes, devido ao mecanismo de seleção natural. Em consequência, é necessário uma dosagem maior deste herbicida, o que pode comprometer o ambiente local. Ainda, afirma que este herbicida pode causar defeitos crônicos de nascimento em determinadas espécies de animais, quando administrado em doses elevadas e por um longo período. Estudos feitos com ratos demonstraram perda de peso, descarga nasal e morte de matrizes grávidas, além de desordens digestivas. Bhaskara (2006) complementa que apesar da toxicidade baixa que apresenta o glifosato, vários estudos demonstram que este pesticida pode ser cancerígeno, mutagênico e teratogênico. Van bruggen (2018) mostra que as taxas anuais da aplicação de glifosato aumentaram devido ao desenvolvimento de ervas daninhas resistentes ao glifosato. Em 2012, cerca de 127.000 toneladas de glifosato foram usadas nos EUA e 700.000 toneladas em todo o mundo. Ele ainda cita que em 2015 a Organização Mundial da Saúde reclassificou o glifosato como provável carcinogênico aos humanos.

Na legislação brasileira não há um limite de tolerância para glifosato no solo, apenas no alimento em si. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabelece limite de 700 µg/L de glifosato em água potável como “limite consultivo de saúde”. Na legislação brasileira os pesticidas têm seus limites máximos de resíduos (LMR) ou tolerância, e intervalo de segurança, ou carência (intervalo entre a aplicação do pesticida e a colheita), estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (JUNIOR, 2002).

QUADRO 1- Limites de tolerância e intervalos de segurança para glifosato em alimentos, estabelecidos pela ANVISA.

Alimentos	Tolerância	Intervalo de segurança
Frutos		
Ameixa, citrus, maçã, nectarina, pêra, pêssego, uva, banana.	0,2 ppm	15 dias
Cerais		
Arroz (grão)	0,2 ppm	ND*
Arroz com casca	0,5 ppm	ND*
Milho	0,1 ppm	ND*
Trigo	0,05 ppm	ND*

Sementes oleaginosas		
Algodão	3,0 ppm	45 dias
Soja	2,0 ppm	45 dias
Outros produtos		
Café (grão)	1,0 ppm	15 dias
Cacau	1,0 ppm	30 dias
Cana-de-açúcar	1,0 ppm	30 dias
Pastagens	1,0 ppm	ND*
Seringueira	Uso não alimentar	ND*
Limite de resíduo não intencional		
Fígado e rim bovinos, caprinos e aves	0,1 ppm	-

* ND: Intervalo de segurança não determinado.

Fonte: JUNIOR, 2002.

2.2 NANOTECNOLOGIA

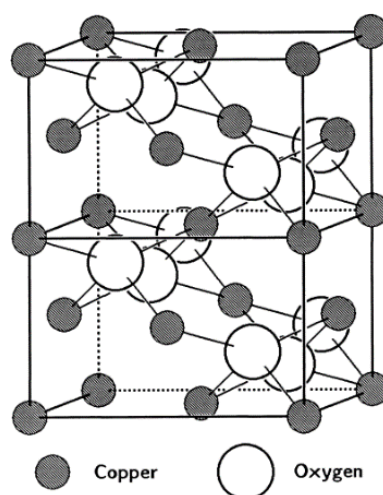
A nanotecnologia é um campo de grande interesse, pois vem sendo utilizada para muitos avanços da ciência. A definição de nanopartículas são tamanhos que variam de 1 a 1000 nm que podem ser amorfas, cristalinas ou pequenos agregados de cristalitos. (RANGEL W.M., 2014). Rawtani (2018) afirma que em função do tamanho em nanoescala, a alta relação entre superfície e volume e as propriedades físico-químicas, os materiais formados por estas nanotecnologias podem ser aplicadas para detecção, degradação e remoção de pesticidas. Já Ramyadevi et al. (2012) diz que as nanopartículas metálicas apresentam grandes propriedades antibacterianas, logo, tem aplicações em vários campos, como no processamento de alimentos, tratamento de água, instrumentos médicos, entre outros. As principais aplicações vinculam-se elevada área superficial destes nanomateriais, destacando-se a atividade catalítica, proporcionando, por exemplo, o desenvolvimento de eficientes células de combustível e de baterias. (MAMANI J.B., 2009).

De acordo com Rangel (2014) nanopartículas derivadas de semicondutores vem sendo utilizadas em catálise heterogênea e possuem grande potencial para equipamentos como lasers, sensores, diodos emissores de luz e *displays*. Ele também afirma que em relação com os metais, os óxidos têm uma menor reatividade, logo, são mais estáveis.

2.3 ÓXIDO DE COBRE (II)

Segundo Rangel (2014) o óxido de cobre (II) tem sido muito estudado por ter um bom custo-benefício e possuir ótimas propriedades óticas, elétricas, físicas e magnéticas. Ele é classificado como um semicondutor do tipo *p* e apresenta uma *band gap* de 1,2 eV em seu estado maciço, conhecida como uma energia necessária para os elétrons passarem da banda de valência para a banda de condução. Quanto menor o *band gap*, mais condutora é a amostra (ATKINS, 2018). Wold e Dwight (1993) apresentam os seguintes parâmetros de rede para o óxido cúprico: $a = 4,6837 \text{ \AA}$, $b = 3,4226 \text{ \AA}$, $c = 5,1288 \text{ \AA}$ e $\beta = 99,54^\circ$, cuja estrutura reticular apresenta átomos de cobre e ao seu redor quatro átomos de oxigênio com geometria quadrado planar (Figura 3).

Figura 3- Estrutura do óxido de cobre (II).



Fonte: Wold e Dwight (1993)

Jain (2017) traz que dentre as nanopartículas metálicas, aquelas derivadas de cobre recebem grande atenção por serem utilizadas como material avançado com propriedades eletrônicas, térmicas e óticas. As nanopartículas de cobre apresentam um excelente custo efetivo quando comparadas a metais nobres. Por isso, são aplicadas em ligações condutivas, fluidos refrigeradores e catálise. Reddy (2017) ainda complementa que as estruturas de cristal do CuO apresentam uma *band gap* estreito, assim, demonstram boas propriedades fotocatalíticas e fotovoltaicas.

Segundo Oral (2004) o óxido de cobre apresenta propriedades antiferromagnéticas não típicas e apresenta uma suscetibilidade magnética a temperatura de 230 K. Além disso, o CuO

apresenta supercondutividade a altas temperaturas, onde supõe-se que esse fator está ligado a coordenação específica entre Cu e O.

Sharmila et al. (2018) apresenta o mecanismo de atividade antibacteriano das nanopartículas de CuO, onde, por meio da penetração das nanopartículas na membrana da célula bacteriana, há um dano que leva a morte celular. Das et al. (2013) fala que as nanopartículas de cobre apresentam mais estabilidade e uma maior inativação em relação a agentes microbianos orgânicos.

Segundo Das et al. (2013), as nanopartículas de cobre apresentaram uma redução de 85% em 1 hora de radicais livres e apresentam capacidades antioxidantes no processamento de polímeros e em sistemas não biológicos. Além disso, o trabalho comprovou que com o aumento da concentração de CuO, o crescimento bacteriano da *Escherichia Coli* e da *Pseudomonas aeruginosa* diminuiriam.

3 METODOLOGIA

Para a realização desse trabalho foram utilizados acetato cúprico $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, hidróxido de sódio (NaOH), álcool absoluto e glifosato, adquiridos comercialmente e usados sem demais etapas de purificação, os quais encontram-se descritos no Quadro 2.

Quadro 2 – Reagentes (pureza) utilizados nos experimentos.

Reagentes	Fórmula	Massa molar
Acetato de cobre (98,0%)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$199,65 \text{ g.mol}^{-1}$
Hidróxido de sódio (99,0%)	NaOH	$40,00 \text{ g.mol}^{-1}$
Etanol absoluto (99,8%)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$46,07 \text{ g.mol}^{-1}$
Glifosato (48%)	$[\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_5\text{P}]^- [\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}]^+$	$228,20 \text{ g.mol}^{-1}$

Fonte: Autor, 2018.

Os experimentos de síntese, caracterização espectroscópica UV-Vis e interação do CuO com o glifosato foram realizados no Laboratório III da Universidade Federal Fronteira Sul (UFFS), localizado no campus de Cerro Largo/RS.

A caracterização morfológica e estrutural por MEV/EDS foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) / RS, enquanto a caracterização espectroscópica na região do IR e estrutural por DRX foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) / RS.

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS DE CuO

O método utilizado para a síntese do material de CuO foi o alcotérmico, no qual foi utilizado o hidróxido de sódio com acetato de cobre II dihidratado, ambos solubilizados em etanol absoluto. A primeira etapa da síntese foi a preparação da amostra, colocando-se em um béquer 25 mmol de acetato de cobre II dihidratado e em outro béquer 100 mmol de hidróxido de sódio, adicionando-se 50 mL de etanol em cada. Posteriormente, transferiu-se a solução alcoólica contendo íons cobre II para um erlenmeyer e colocado na chapa aquecedora, no qual foi gotejado lentamente o hidróxido de sódio. Ao final, o produto de aparência escura foi deixado por 60 minutos na chapa aquecedora em uma temperatura de 50°C sob agitação, conforme observado na Figura 4.

Figura 4- Imagem da solução após colocar hidróxido de sódio (esquerda) e da solução após ficar uma hora na chapa aquecedora (direita).



Fonte: Autor, 2018.

Após esse tempo, o erlenmeyer foi tirado da chapa e deixado parado por um período de 24 horas na geladeira sob refrigeração, de modo que após o material sólido decantasse. O resultado é visto na Figura 5.

Figura 5- Solução após 24h com o sobrenadante e o precipitado.

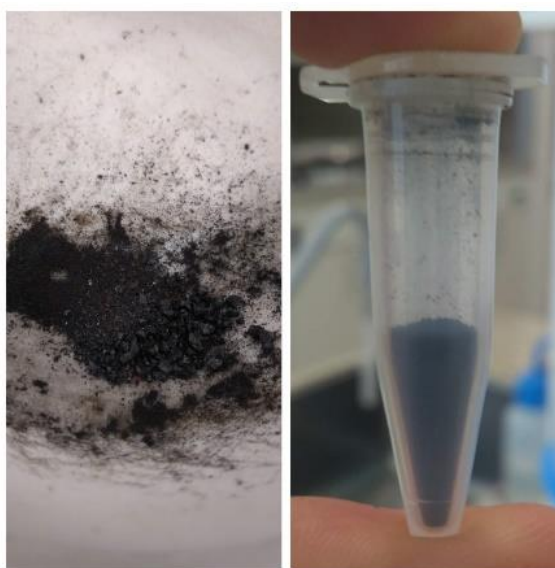


Fonte: Autor, 2018.

No método sem tratamento térmico apenas foi removido o sobrenadante e o material foi deixado em um dessecador até que ficasse no estado sólido. Já no método com tratamento térmico, o material precipitado foi lavado repetidas vezes com água deionizada para remoção de impurezas como os contra-íons e excessos reacionais, e deixado no dessecador. Posteriormente, este CuO foi colocado em uma mufla a temperatura de 500°C por um período de quatro horas. Ao término deste aquecimento, forma-se um material agregado e de cor preta,

o qual foi macerado (Figura 6). Os materiais obtidos com tratamento térmico e sem tratamento térmico foram armazenados em tubos do tipo *eppendorf* para posterior caracterização e aplicação.

Figura 6- Material resultante após tratamento térmico a 500°C que necessita ser macerado (esquerda) e material já macerado e armazenado em um tubo do tipo *eppendorf*.



Fonte: Autor, 2018.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE CuO

A caracterização destes materiais particulados de CuO foi realizada utilizando diferentes métodos, de modo a se buscar a sua identificação estrutural, morfológica e espectroscópica nas suas diferentes fases e estruturas.

3.2.1 DRX

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi usada para determinar os parâmetros estruturais dos materiais. Ela pode ser aplicada tanto em monocristais como em materiais policristalinos (SMART & MOORE, 1995). É possível identificar as posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados de cada composto cristalino, pois, cada um tem um padrão difratométrico característico. Para o estudo de sistemas policristalinos por meio do método de pó, a amostra deve ser pulverizada e colocada em um porta-amostra por prensagem e/ou colagem, posteriormente, a amostra será submetida a um feixe de raio-X monocromático, onde, as partículas da amostra se comportam como pequenos cristais (GOBBO, 2003).

A identificação da amostra é feita comparando a difratograma do material com padrões disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data), onde além disso, também é possível calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade e quantificar as fases presentes (GOBBO, 2003). O equipamento utilizado para as análises de DRX foi Difrátômetro de Raios-X marca Rigaku modelo Miniflex 300.

3.2.2 MEV/EDS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em uma técnica de caracterização onde são utilizados feixes de elétrons. A formação de imagens é feita através de um fino feixe de elétrons que analisa a amostra ponto a ponto. Já a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos da amostra. Para isso, é lançado um feixe de elétrons nos átomos, isso os excita e os leva ao estado excitado, nesse estado são emitidos fótons que representam as características dos átomos da amostra (MAMANI, 2009).

O equipamento utilizado para as análises morfológicas é um Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo FEG-SEM da Marca Tescan, fabricado na República Tcheca, modelo Mira 3, com resolução de até 1.000.000 de vezes. Tem acoplado um detector de raios-X caraterísticos modelo X-Max 50 da Oxford Instruments para microanálise qualitativa e semiquantitativa elementar. A preparação de amostras foi realizada fixando-se o pó em porta amostra com fita dupla face a base de carbono condutor. Nesta foi feita uma deposição de filme condutor de ouro pelo processo de *sputtering* (deposição a plasma a temperatura ambiente). Foram feitas imagens com magnificações de 50x até 100.000x das amostras com elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) para minimizar efeitos de carregamento das partículas.

3.2.3 IR

A Espectroscopia no Infravermelho (IR) é uma técnica de estudo da interação de radiação na região do IR do espectro eletromagnético. Tal característica ocorre quando esta energia tem a mesma frequência de vibração de uma ligação química, fazendo o momento de dipolo desta ligação variar. É uma técnica de análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais na amostra, podendo ser usada para identificar algum composto ou a composição química da amostra (SILVERSTEIN, 2006).

Os espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos em pastilhas de KBr num espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo Shimadzu IRPrestige-21.

3.2.4 UV-VIS

A espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é uma técnica onde se analisa a absorção de radiação na região do UV-Vis de uma amostra. Uma quantidade de luz é passada por uma amostra, enquanto uma quantidade é absorvida pela amostra. Assim, é possível se calcular a transmitância utilizando a seguinte equação:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Onde, T é a transmitância, I é a intensidade radiação transmitida e I_0 a intensidade de radiação incidente. Se I_0 for maior que I diz-se que houve absorção na amostra.

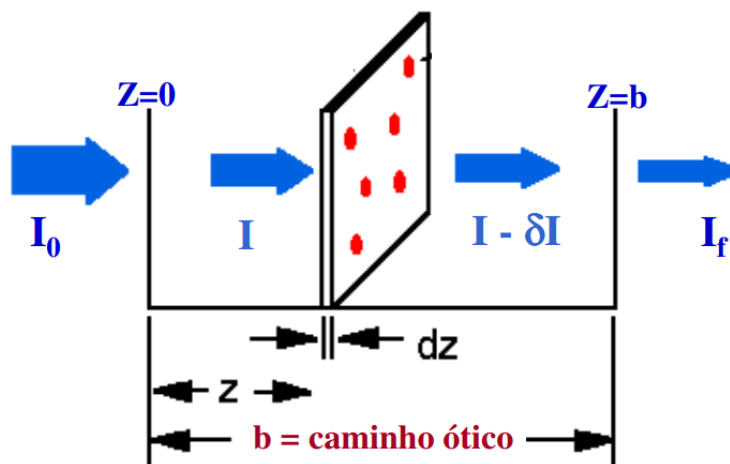
Quanto maior o número de moléculas ou maior a capacidade da molécula em um determinado meio absorver a luz de um determinado comprimento de onda, maior será a extensão da absorção. Com base nessas ideias, é formulada a lei de Beer-Lambert (PAVIA et al.).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot b \quad (2)$$

Onde, A é a absorbância para um certo comprimento de onda, I é a intensidade radiação transmitida e I_0 a intensidade de radiação incidente, ε é a absorvidade molar, c é a concentração molar de soluto e b é o comprimento da cela da amostra em centímetros.

O desenvolvimento da lei de Beer-Lambert é apresentado a seguir:

Figura 7- Representação de uma situação hipotética contendo uma amostra num compartimento de comprimento de caminho b através do qual passa uma luz monocromática.



Fonte: Autor, 2018.

$$\delta I = -\sigma \cdot I \cdot z \cdot C \cdot \delta z$$

$$\frac{\delta I}{I \cdot z} = -\sigma \cdot C \cdot \delta z$$

$$-\int_{I_0}^I \frac{\delta I}{I \cdot z} = \int_0^b \sigma \cdot C \cdot \delta z$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma \cdot C \cdot b$$

$$\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-\sigma \cdot C \cdot b}{\ln 10}$$

Onde:

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\ln 10}$$

Logo, chegamos a lei de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot b$$

A Lei de Lambert-Beer também pode ser usada na determinação de uma constante de equilíbrio químico K , bem como se investigar a estequiometria de uma reação. Existe um

método usado para determinar as constantes de associação entre um par hóspede e hospedeiro usando-se os espectros de absorbância, conhecido como método de Benesi-Hildebrand. A fórmula é apresentada a seguir:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon} + \frac{1}{(K.[h\acute{o}s\pi e d e].\Delta \epsilon.[h o s p e d e i r o])} \quad (3)$$

Onde: ΔA é a variação de absorbância, $\Delta \epsilon$ é a diferença entre os coeficientes de absorção molar, K é a constante de equilíbrio, $[h\acute{o}s\pi e d e]$ e $[h o s p e d e i r o]$ são a concentração inicial de um determinado hóspede (ligante, por exemplo) e de um determinado hospedeiro (metal, por exemplo), respectivamente.

Além da análise em solução, a espectroscopia UV-Vis também permite que sejam obtidas informações em estado sólido ou gasoso. Por exemplo, em materiais particulados é possível se determinar a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, conhecida como *band gap*. Esta é conhecida como a energia necessária para os elétrons passarem da banda de valência para a banda de condução. Quanto menor o *band gap*, mais condutor é o material. É possível calcular o valor dessa energia utilizando a equação de Tauc (4).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

Onde: α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é o intervalo da *band gap* e n é o índice de refração.

Todos os experimentos de medidas de absorbância UV-Vis foram realizados num espectrofotômetro Modelo espectrofotômetro UV-Vis Evolution 201, da Thermo Scientific, operando em modo varredura de 200 a 800 nm, usando cubetas de quartzo.

3.3 INTERAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO DE CuO COM O GLIFOSATO

Como o glifosato comercial apresenta intensas bandas de absorção em 225 e em 275 nm, foi necessário realizar uma diluição para que a Lei de Lambert-Beer fosse obedecida. Assim, foi preparado uma solução estoque por meio da adição de 200 μ L de glifosato em 4,8 mL de etanol absoluto.

Antes dos estudos das interações entre o glifosato e o particulado de CuO, realizou-se um experimento apenas com etanol absoluto e glifosato comercial no intuito de se avaliar a sua estabilidade, verificando também a Lei de Lambert-Beer.

Posteriormente, foram feitos os experimentos com uma concentração fixa de material particulado de CuO e sucessivas adições de glifosato. As adições eram feitas a cada 30 minutos, cujo intervalo de tempo foi observado ser suficiente para não se ter variações espectrais significativas. Assim, obtinham-se os espectros após cada alíquota de glifosato e após transcorrer estes 30 minutos.

3.4 CAPACIDADE ANTIBACTERIANA DO MATERIAL PARTICULADO DE CuO

A atividade antibacteriana foi verificada pelo método da difusão em ágar por discos de papel filtro estéreis, impregnados com uma solução aquosa de 1 mg/mL, 2 mg/mL e 3 mg/mL de CuO. Foram feitas aplicações de 10 µL e 5 µL de solução de CuO sem tratamento e com tratamento térmico. Foram utilizadas duas bactérias, sendo uma gram negativa - *Escherichia coli* (ATCC 25922) e uma gram positiva - *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). As bactérias foram padronizadas em uma absorbância entre 0,08-0,13 a 625 nm, preparadas em caldo tripticaseína de soja. Os cultivos foram inoculados em placas contendo ágar Mueller Hinton utilizando um cotonete (*swab*) estéril, de forma uniforme sobre a superfície do ágar, ficando em repouso em temperatura ambiente, por aproximadamente 3 minutos. Como controle positivo foram utilizados discos impregnados com o antibiótico ciprofloxacino (5 µL). As placas foram incubadas em estufa a 36°C por 48 horas.

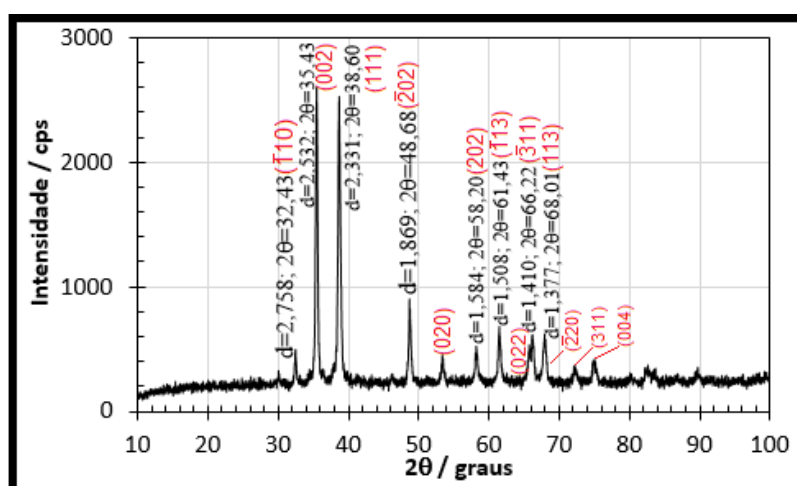
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As imagens da caracterização com DRX, MEV/EDS, UV-Vis e IR do óxido de cobre (II) são apresentadas a seguir.

4.1 DRX

A Figura 8 representa o difratograma de pó obtido para o material particulado feito com tratamento térmico. Observa-se que este padrão de picos de difração agudos e intensos, bem como os seus respectivos planos de difração, corrobora com uma estrutura monoclinica do CuO, mostrando que este processo de síntese de baixo custo usado é eficiente para a formação deste óxido. Ainda, que tal material também possui um elevado grau de cristalinidade (SINGH, 2016).

Figura 8- Imagens de DRX de pó do material particulado de CuO com tratamento térmico.



Para determinar o tamanho médio de cristalitos neste material particulado de CuO, foi aplicada a fórmula de Debye-Scherrer (Eq.5).

$$\delta = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Onde, δ é o tamanho médio das partículas, β é a largura de pico à meia altura (FWHM), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (1.540 Å para Cu K α) e θ é o ângulo de difração de Bragg.

O tamanho médio de cristalitos de CuO obtidos a partir da largura total a metade do máximo, ou meia altura, do pico de difração é 22 nm. Tal valor corrobora com outros estudos envolvendo este óxido, demonstrando a formação de cristalitos bem definidos estruturalmente (KARTHIK, 2011; UDAYABHANU, 2015).

4.2 ANÁLISE DE MEV/EDS DO MATERIAL DERIVADO DE CuO

As amostras particuladas de CuO preparadas sem tratamento térmico apresentaram um perfil granulométrico e morfológico variado, conforme pode-se observar na Figura 9. A análise de caracterização qualitativa e semiquantitativa de EDS mostrou a presença dos elementos majoritários oxigênio, cobre, carbono e sódio, tanto na análise pontual (sobre as partículas) conforme mostrado na Figura 10, quanto no mapeamento elementar de toda a área analisada mostrado pela Figura 11.

A presença do ouro se deve a sua utilização como metal para deposição de filme condutor. Cabe salientar também que o material particulado a base de CuO também apresenta carbono em sua composição independentemente da fita de carbono usada como adesivo, o que sugere a presença do íon precursor acetato na composição do material. Ainda, é importante destacar que os elementos cobre e o oxigênio estão presentes numa distribuição mais uniforme sobre a área da amostra analisada, enquanto aqueles como o carbono e o sódio não possuem tal uniformidade. Esta característica é notada ao se analisar a imagem em destaque +1 na Figura 10, onde observa-se que a morfologia não é semelhante às demais regiões. A mesma característica é notada ao se avaliar a distribuição elementar de cobre nesta região, a qual não é semelhante as demais regiões em destaque, o que indica possivelmente uma constituição distinta e a presença de um teor maior de acetato de sódio. Esta distinção é comprovada ao se avaliar o espectro elementar de +1, onde constata-se que há um elevado teor de oxigênio (~38%), carbono (~31%) e sódio (~25%), enquanto o cobre não atinge ~2% em massa.

Por outro lado, ao se analisar a morfologia das amostras particuladas que sofreram tratamento térmico a 500°C por um período de quatro horas, observa-se que há uma maior regularidade estrutural, conforme mostrado na Figura 12, inclusive com a formação de nanoestruturas de CuO (ampliação de 50.000 vezes) de tamanho variável de 100 a 200 nm. Além disso, verifica-se que há uma composição de cobre e oxigênio nas mesmas regiões onde se encontra o material particulado (Figura 13 e 14), enquanto o carbono está presente essencialmente nas regiões entre os agregados estruturais de CuO. Cabe salientar que este carbono remanescente é oriundo da fita adesiva usado para fixar a amostra (substratos), uma vez que devido às inúmeras lavagens com água destilada, dificilmente restaria traços significantes de do íon acetato, fato também corroborado pela ausência de sódio nos resultados de análise elementar. Tais aspectos indicam a formação do CuO com grau de pureza e cristalinidade significativos (ZHANG, 2008).

Figura 9- Imagens de MEV da amostra particulada de CuO sem tratamento térmico.

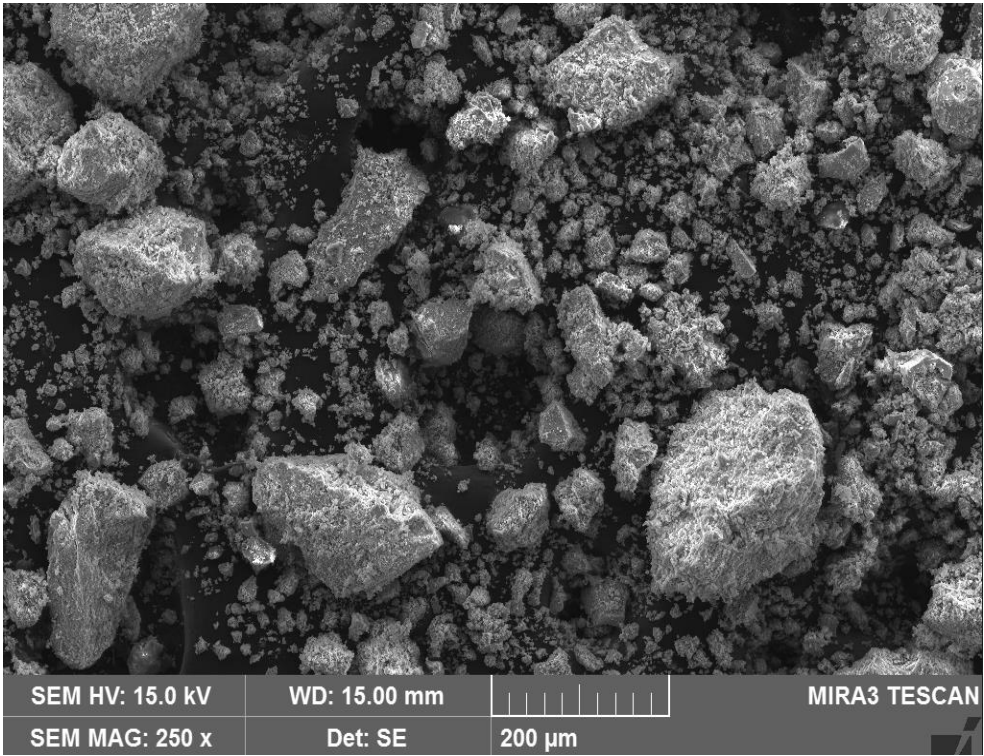
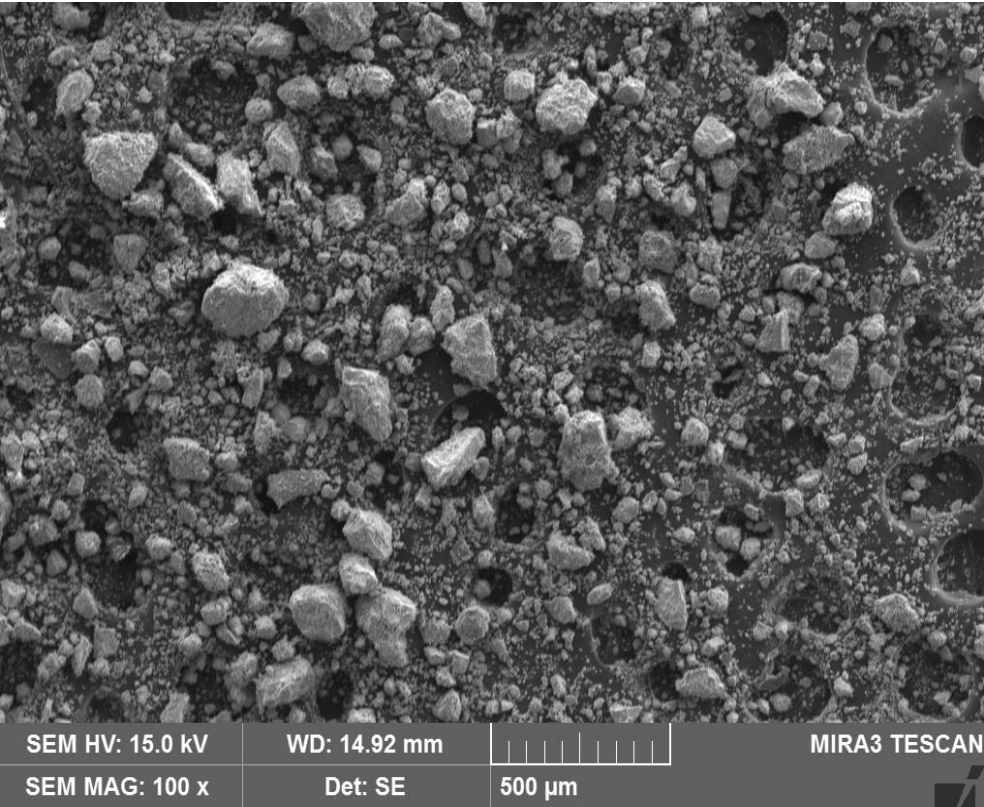


Figura 10- Imagem MEV/EDS da amostra particulada formada por CuO sem tratamento térmico e mapa de distribuição elemental.

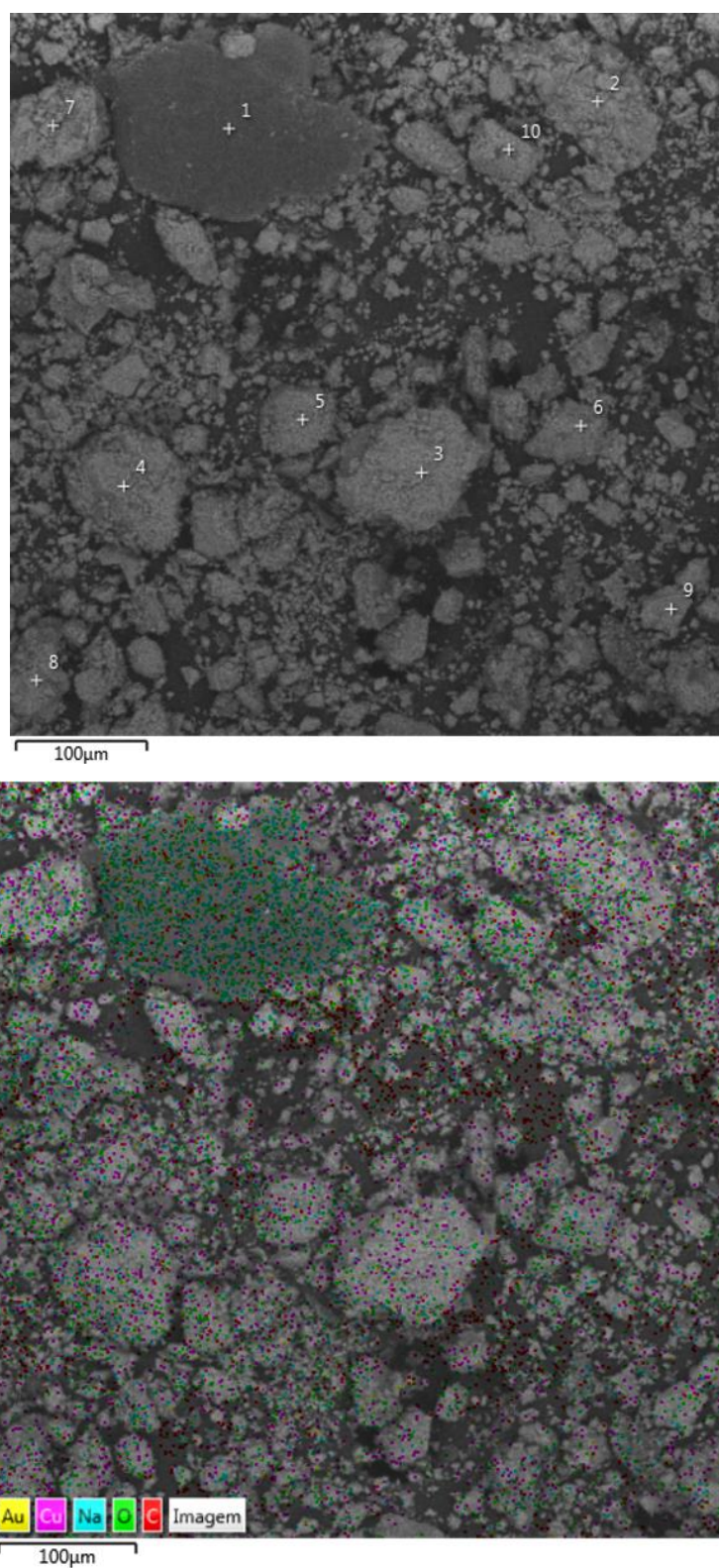


Figura 11- Mapa de distribuição elementar e espectro EDS da amostra particulada formada por CuO sem tratamento térmico.

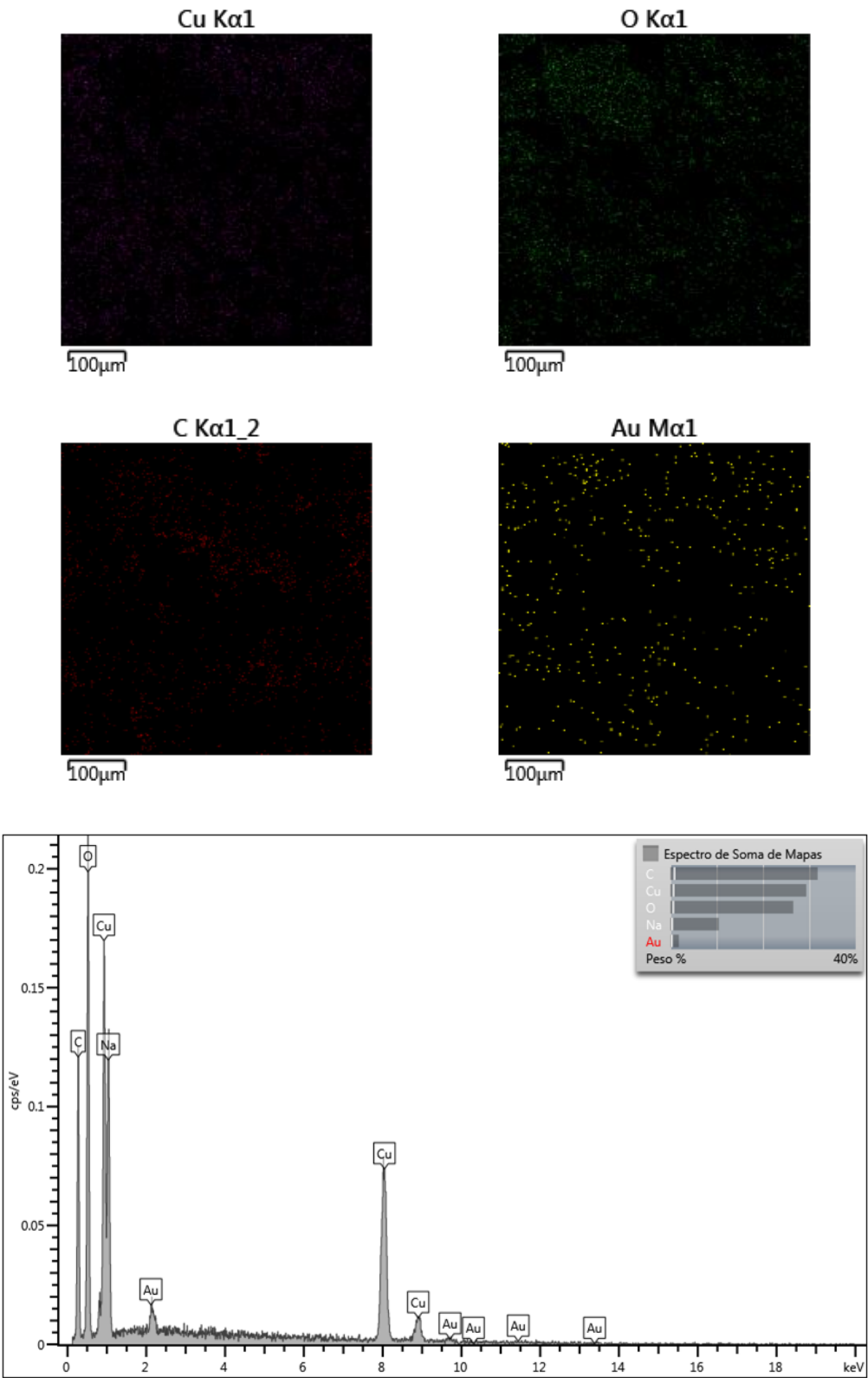


Figura 12- Imagens de MEV da amostra particulada formada por CuO com tratamento térmico.

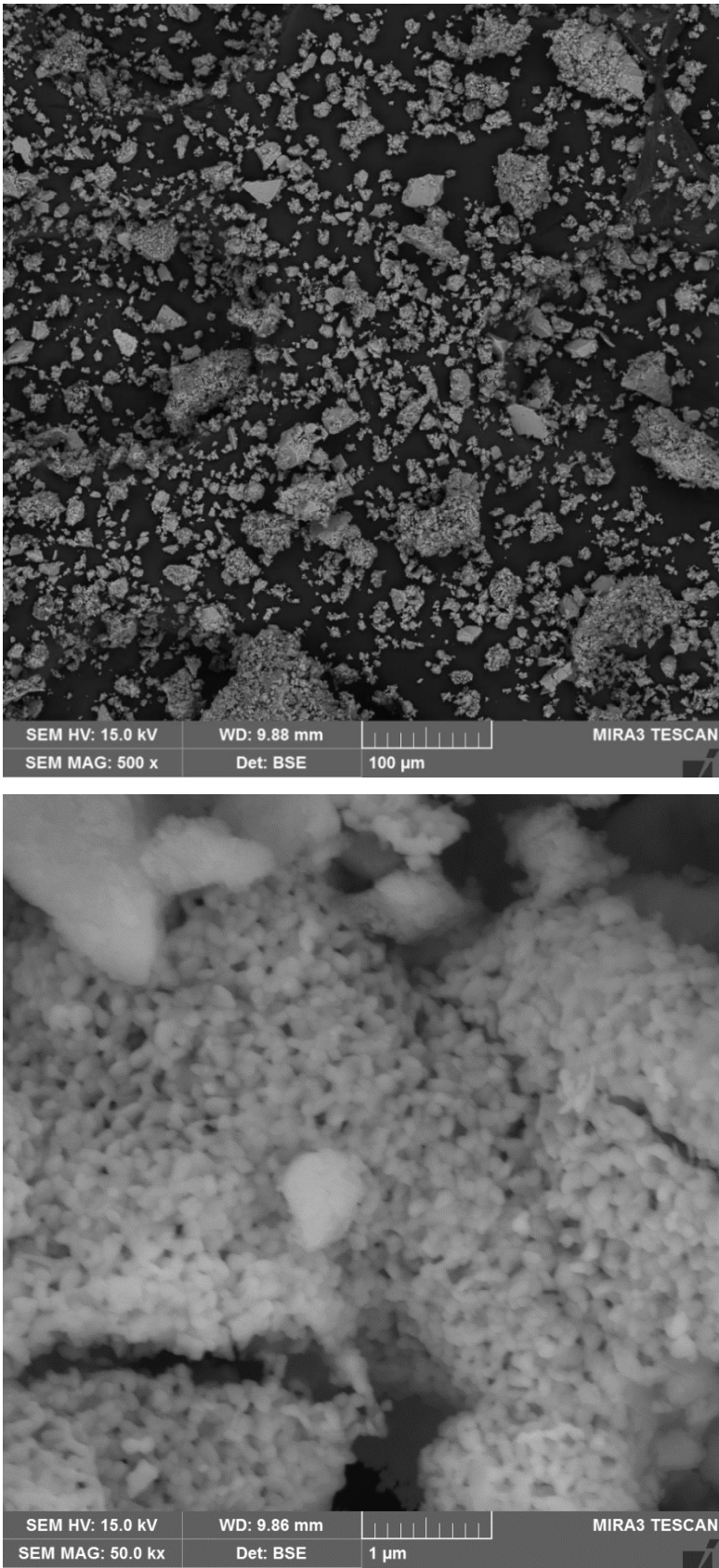


Figura 13- Imagem MEV/EDS e mapa de distribuição elemental da amostra particulada formada por CuO com tratamento térmico.

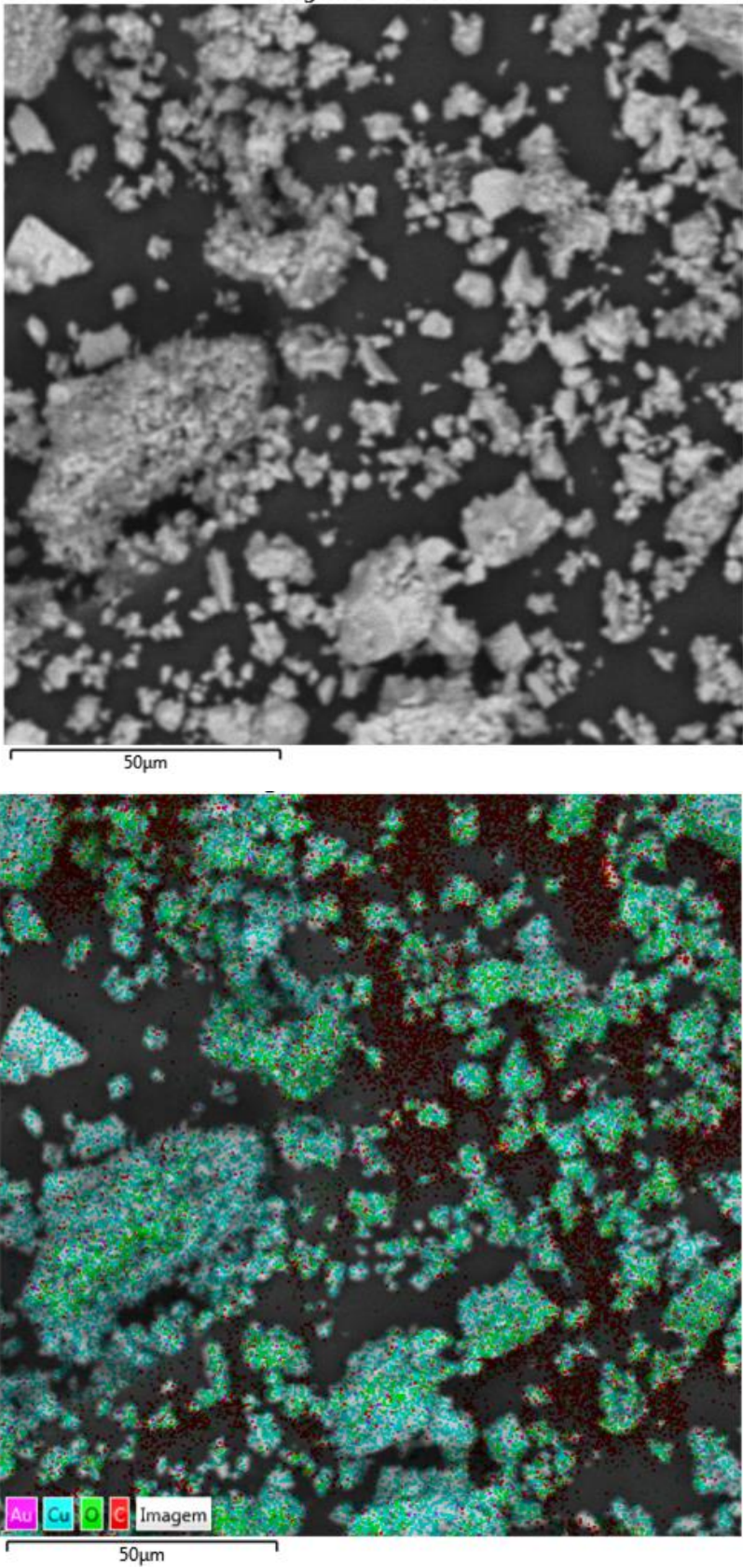
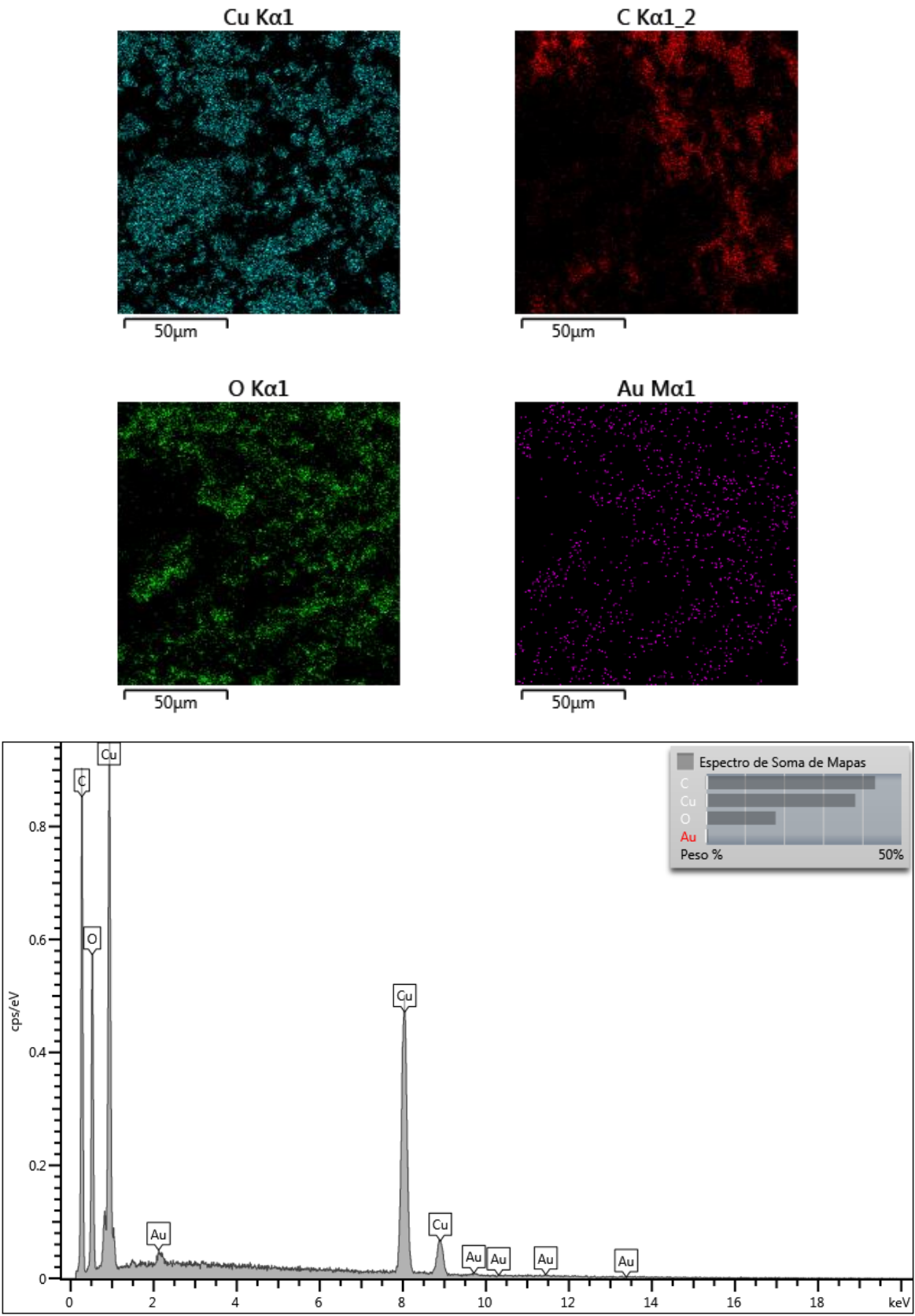


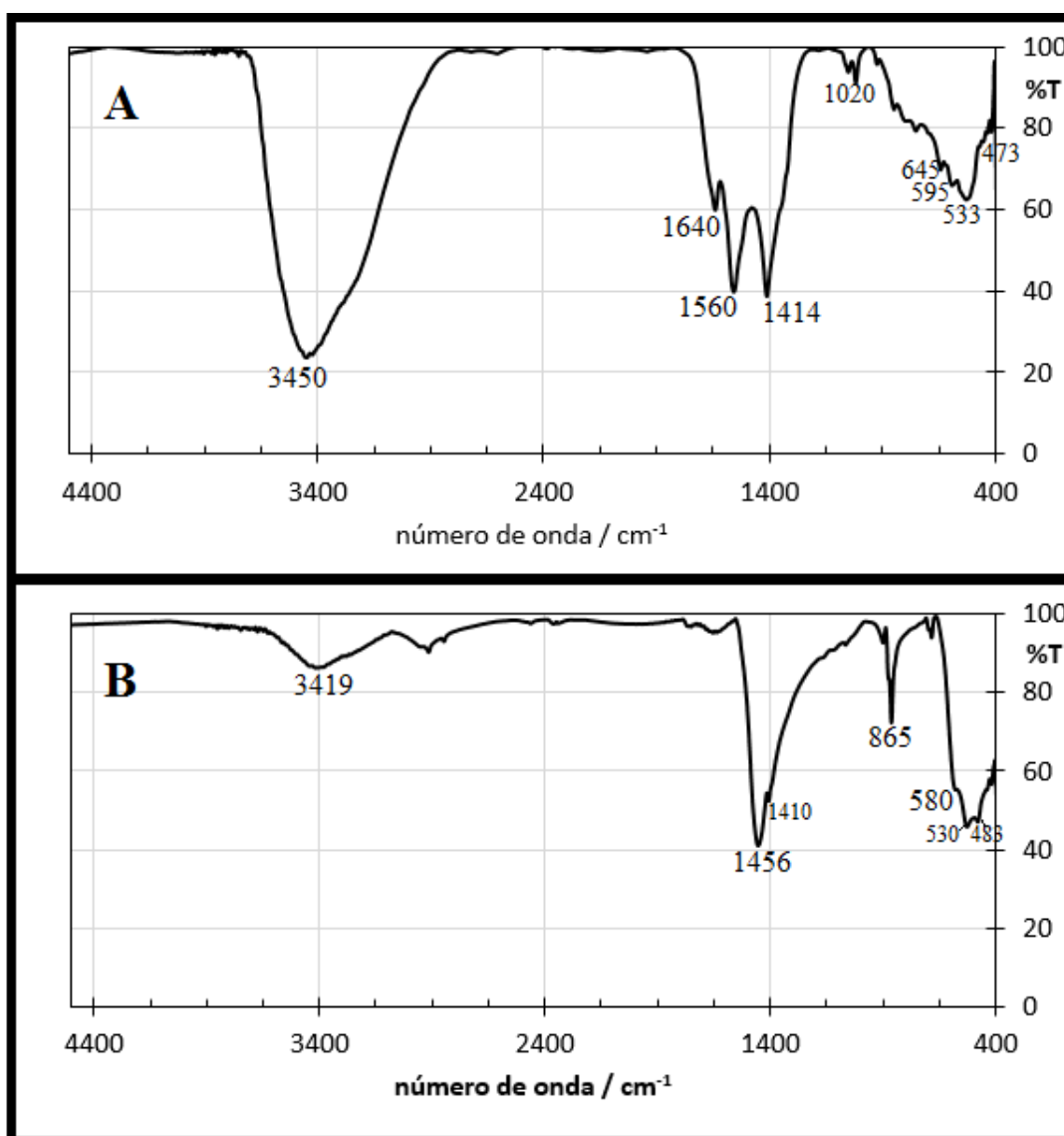
Figura 14- Mapa de distribuição elementar e espectro EDS da amostra particulada formada por CuO com tratamento térmico.



4.3 IR

O espectro do material particulado formado por CuO sem tratamento térmico é mostrado na Figura 15A, na região de 4500 a 400 cm^{-1} . Observa-se as frequências de vibração típicas do óxido cúprico CuO na região de 473, 533 e 595 cm^{-1} (KHAN, 2015). A ausência de bandas em 625 cm^{-1} sugere a ausência de formação de óxido cuproso Cu₂O (XU, 2007; PRAKASH, 2007). As frequências em torno de 1640 (COO⁻), 1559 (C–O), 1413 (CH₃), 1054 (CH₃), 1020 (CH₃), 926 (C–C), 645 cm^{-1} (COO⁻) referem-se a presença de acetato no material analisado, precursor do método de obtenção do material. Tal fato corrobora a análise por EDS, onde observa-se a presença de carbono distribuído de forma relativamente homogênea na área analisada, para além daquele que constitui a fita adesiva usado para fixar a amostra. E, na região de 3450 cm^{-1} observa-se a frequência de estiramento da ligação O–H, indicando possivelmente que ainda haja solvente no particulado analisado, haja visto que no material particulado não há Cu(OH)₂ residual. Por outro lado, ao se analisar o espectro FTIR do CuO obtido por tratamento térmico (Figura 15B), observa-se que há uma melhor definição daqueles picos de absorção característicos do óxido cúprico na estrutura monoclinica (483, 530 e 580 cm^{-1}). O pico de 530 cm^{-1} está relacionado ao estiramento Cu–O, o qual corresponde ao modo B_{2u} (KARTHIK, 2011). Tal pico relaciona-se com o a análise de DRX, onde o plano correspondente (202) representa o modo de vibração Cu–O. Ainda, cabe salientar que os picos em 530 e 580 cm^{-1} sugerem a formação de agregados nanoestruturados. Por fim, observa-se também que a intensidade da frequência de estiramento O–H diminui significativamente na região de 3400 cm^{-1} , sugerindo a existência de um material com caráter anidro muito maior. Os demais picos presentes possivelmente sejam devido a presença residual de traços do contra-íon acetato proveniente da síntese (2918, 1650 e 1450 cm^{-1}), bem como outros modos de vibração do CuO (865, 640 e 420 cm^{-1}) que podem estar ligeiramente deslocados, fenômeno associado a mudanças na área superficial da amostra (KARTHIK, 2011).

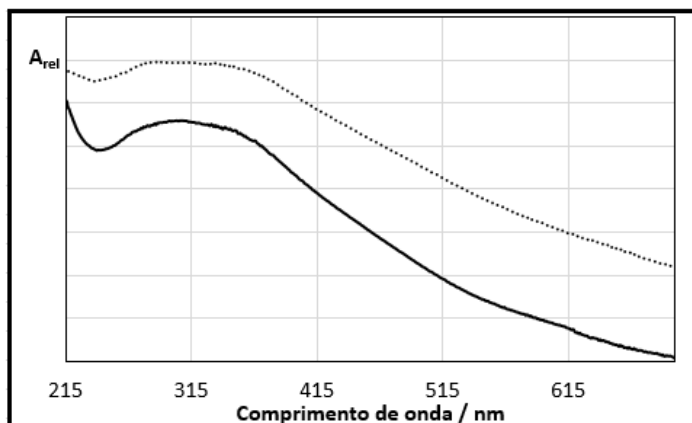
Figura 15- Espectro na região do infravermelho do material particulado formado por CuO (A) sem tratamento térmico e (B) com tratamento térmico, ambos em pastilha de KBr.



4.4 UV-VIS

O material particulado de CuO foi disperso em etanol e submetido ao banho de ultrassom. O espectro UV-Vis do material particulado de CuO apresenta bandas de absorção de em torno de 290 e 360 nm, tanto em água quanto em etanol, conforme observado na Figura 16. Este comportamento espectral está coerente com as transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (UDAYABHANU, 2015). O valor do E_g para o CuO estudado foi de 3,35 eV, obtido por meio da metodologia clássica (VARUGHESE, 2014; MALLICK, 2012), corroborando o fato de que quanto maior for a partícula, menor é o valor de E_g , como no caso do CuO maciço, para o qual é 1,2 eV (KOSHI, 2014).

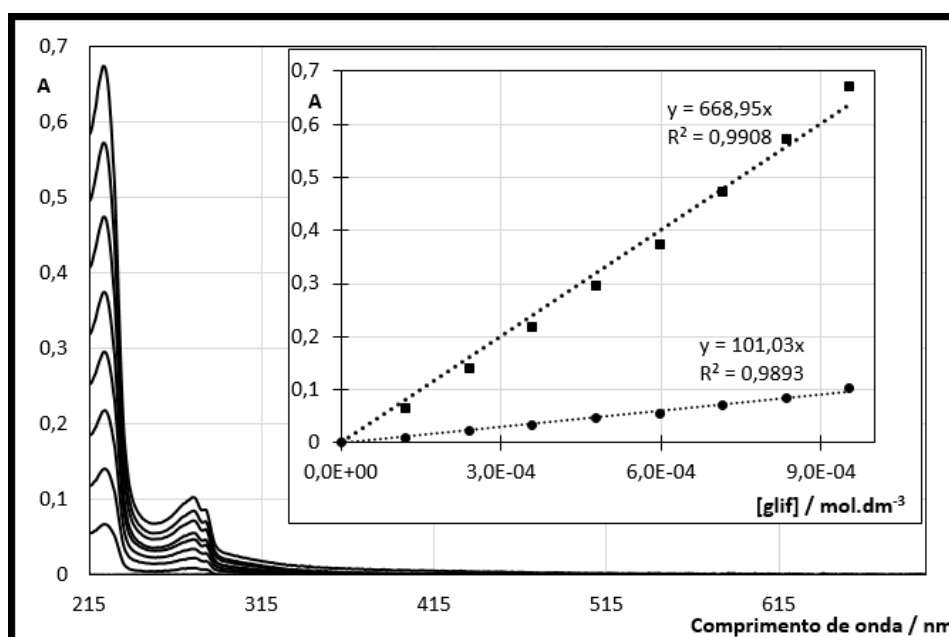
Figura 16- Espectro de uma solução de CuO em água (....) e etanol (----).



4.5 INTERAÇÕES ENTRE O MATERIAL PARTICULADO DE CuO E GLIFOSATO COMERCIAL

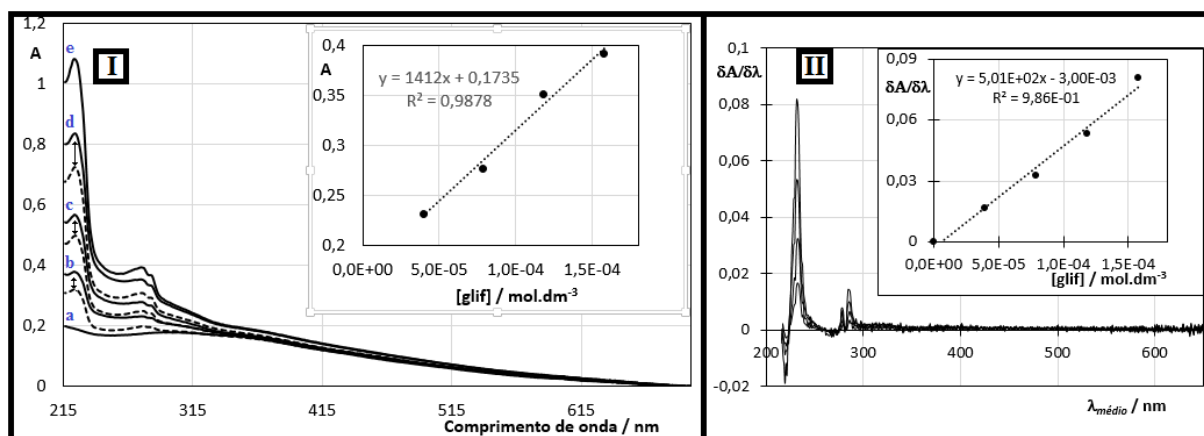
As soluções comerciais de glifosato usadas nos experimentos, tanto em solução etanólica como em solução aquosa, são estáveis por longo período de tempo e apresentam uma absorção em torno de 225 e 275 nm, linearmente dependentes da concentração, como observa-se na Figura 17.

Figura 17- Espectros de soluções contendo glifosato comercial em etanol. No detalhe: Correlação linear da absorbância em 225 nm (■) e em 275 nm (●) vs. concentração de glifosato.



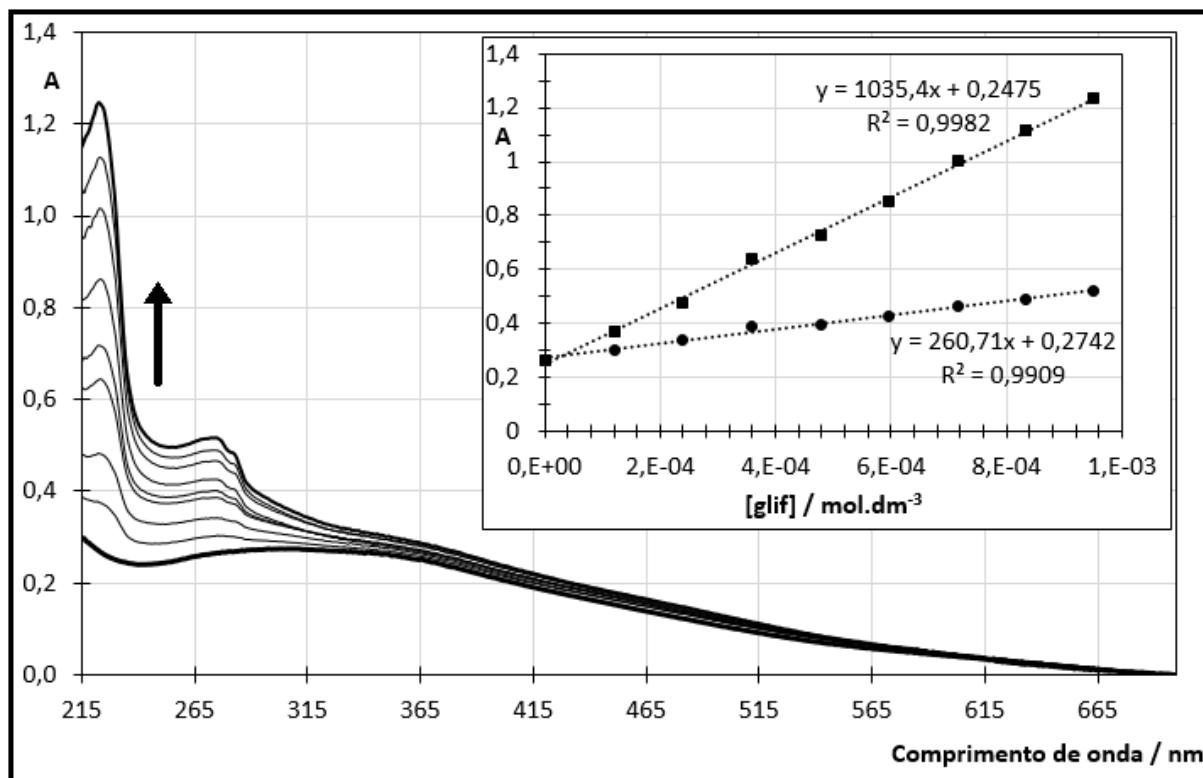
Soluções aquosas e etanólicas contendo o CuO particulado também são estáveis e apresentam uma absorbância linearmente dependente da concentração, dentro dos intervalos de tempo estudados. Analisando-se o comportamento espectral do glifosato comercial na presença de CuO particulado, constata-se que há um aumento de absorbância em torno de 225 e 275 nm, conforme mostrado na Figura 18. Observa-se que há um tempo de estabilização de aproximadamente 30 minutos para que os espectros não tenham variação em sua absorbância após cada adição de glifosato comercial, como mostrado em cada par de linhas (---) e (—). Tal comportamento similar é reprodutível e foi observado em outros experimentos com concentrações variadas de glifosato. Ao se analisar cada espectro após não haver mais variação de absorbância, observa-se que há uma correlação linear entre a absorbância máxima com a concentração de glifosato, como mostrado no detalhe da Figura 18.

Figura 18 - I. Espectros do CuO em etanol na ausência e na presença de glifosato: (a) 0,0; (b) 39; (c) 79; (d) 118 e (e) 158 $\mu\text{mol.dm}^{-3}$, obtidos no início (----) e após um tempo de estabilização (—). No detalhe: Variação da absorbância ($\lambda = 275 \text{ nm}$) em função da [glifosato comercial].



Um comportamento linearmente dependente da absorbância *vs.* a concentração de glifosato comercial é obtido ao se avaliar a derivada primeira destas curvas, conforme observado na Figura 18.II. Nota-se que o máximo de absorção se encontra em 232 nm, ligeiramente deslocado para comprimentos de onda maior, o qual também é linearmente dependente da concentração de glifosato (no detalhe da Figura 18.II). Tais características sugerem interações entre o particulado de CuO e o glifosato comercial (AWAWDEH, 2005). Ainda, aumentando-se a concentração de glifosato comercial, observa-se que a dependência linear das absorbâncias em 225 e 275 nm é seguida, conforme visto na Figura 19.

Figura 19- Espectros do material particulado de CuO com tratamento térmico em etanol na ausência e na presença de glifosato comercial, na faixa de 0,0 a 1,0 mmol.L⁻¹. No detalhe: Correlação linear da absorbância em 225 nm (■) e em 275 nm (●) vs. concentração de glifosato.



A Figura 20 mostra o efeito da variação da concentração de CuO particulado frente a uma molaridade de glifosato comercial constante de 5,61 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Verifica-se um aumento significativo da absorbância nas regiões de absorção do glifosato comercial, mas também acima de 300 nm, onde a solução de glifosato comercial praticamente não absorve. Analisando-se estas absorções, observa-se que as mesmas variam linearmente em função da concentração de CuO adicionado, como visualizado no detalhe, correlacionando-se tais com concentrações com as absorbâncias e 290 e 415 nm. Tal fato não fica tão evidenciado ao se correlacionar aquelas variações encontradas em 225 e 275 nm, onde a linearidade já não é tão obedecida. Ainda, verificou-se por meio destes experimentos realizados que há um desvio da linearidade, tanto em 290 quanto em 415 nm, a partir de concentrações de material particulado de CuO maiores que 1,5 mmol.L⁻¹, conforme visto na Figura 21.II e IV.

Figura 20- Efeito da variação da concentração de CuO particulado frente a uma concentração de glifosato comercial constante de $5,61 \mu\text{mol.L}^{-1}$. No detalhe: Correlação linear da absorbância em 290 e 415 nm vs. concentração de CuO.

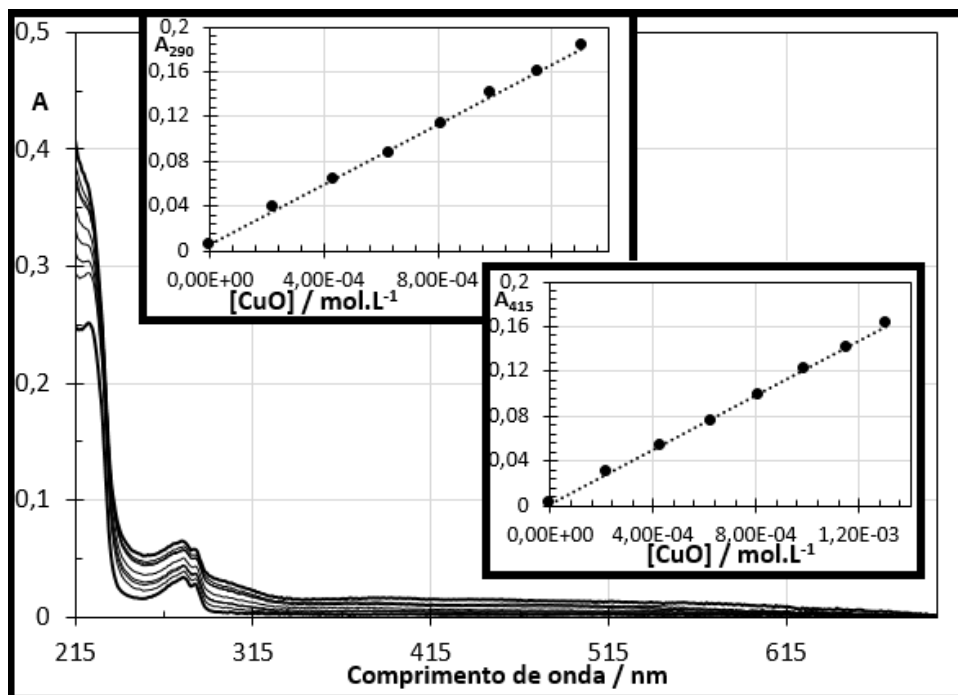
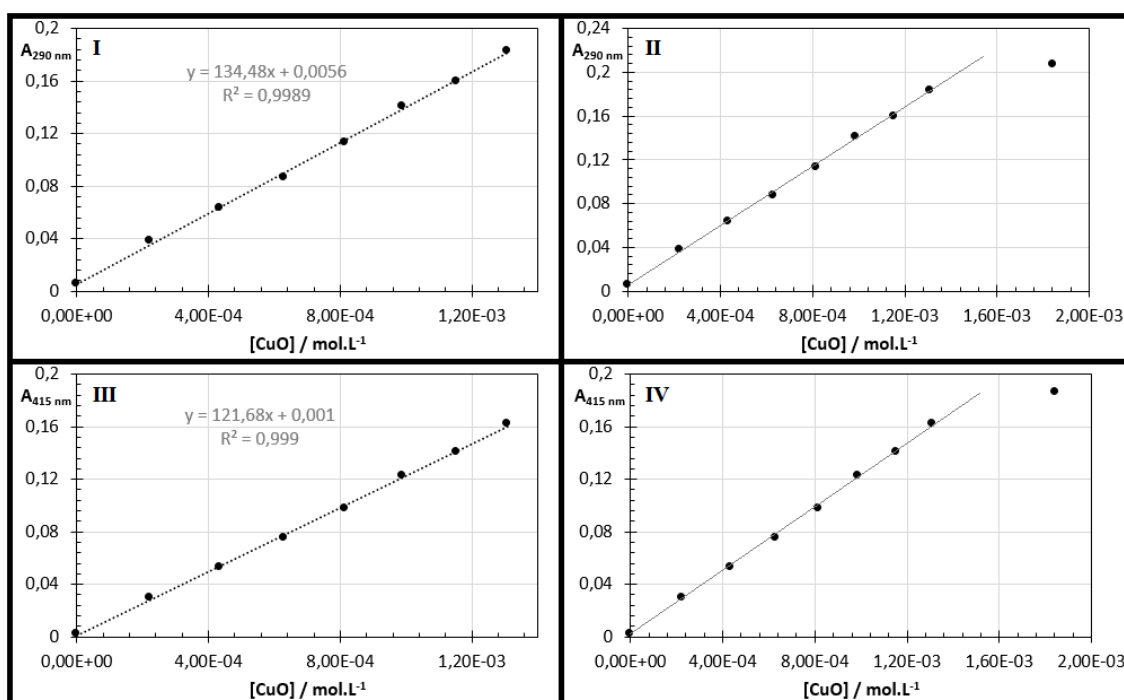
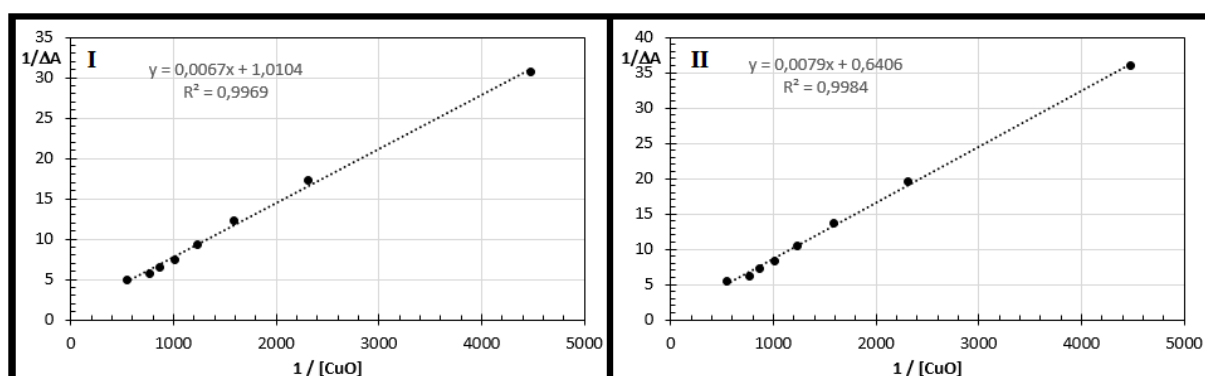


Figura 21- Comportamento linear da absorção em (I) 290 e (III) 415 nm em função da variação da concentração de CuO, bem como os respectivos desvios provocados pela saturação em (II) 290 e (IV) 415 nm.



Em virtude de os resultados obtidos evidenciarem interações do CuO particulado com o glifosato comercial, buscou-se avaliar este efeito com base no método Benesi-Hildebrand. Analisando-se o inverso da variação de absorbância em função do inverso da concentração de CuO particulado, obtém-se uma correlação linear mostrada na Figura 22. A partir dos coeficientes linear e angular, chegou-se a um valor médio para a constante de interação de $3,8.10^7 \text{ L}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Apesar de não haver nenhum ponto isosbético definido que indicaria um equilíbrio simples entre duas espécies como num sistema hóspede-hospedeiro ou metal-ligante, a magnitude deste valor obtido sugere que as forças de interação que agem entre a superfície das partículas de CuO e o glifosato comercial são significativas e, possivelmente, também de natureza eletrostática. Neste sentido, estudos sobre a densidade de carga superficial deste material particulado de CuO ainda são necessários para se avaliar melhor tais efeitos.

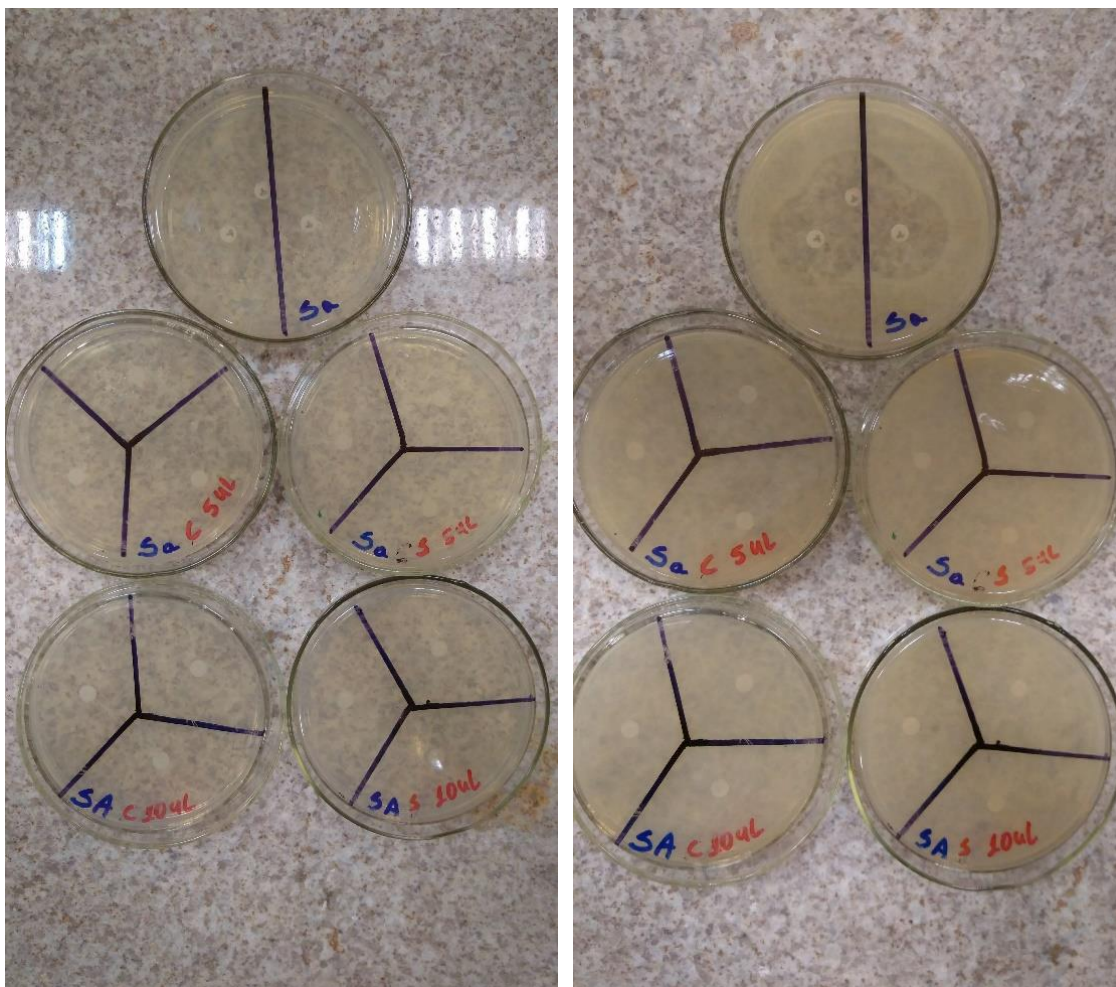
Figura 22- Correlação do inverso da variação da absorbância em (I) 290 e (II) 415 nm em função do inverso da concentração de CuO particulado.



4.6 CAPACIDADE ANTIBACTERIANA DOS MATERIAIS PARTICULADOS DE CuO

Apesar de em outros estudos o óxido de cobre (II) ter apresentado propriedades antibacterianas, no presente estudo não foi possível confirmar tal aspecto inicialmente com as concentrações de 1, 2 e 3 mg/mL. A Figura 23 apresenta bactérias de *S.Aureus* após a aplicação de 1 mg/mL de CuO, a placa no topo contém o controle, é possível ver que as demais placas não apresentam capacidade bactericida.

Figura 23- Esquerda: Bactérias de S.Aureus após a aplicação de 1 mg/mL de CuO . Direita: As bactérias 48 horas após a aplicação de 1 mg/mL de CuO.



Uma possível hipótese para esta ineficiência é que a concentração de CuO foi baixa ou o volume que pode ser adicionado a placa (5 μ L e 10 μ L) foi pouco, devido ao disco de papel filtro não absorver volumes maiores. Então, pela metodologia utilizada, não foi possível afirmar que houve capacidade antibacterianas deste material de óxido de cobre (II).

5 CONCLUSÃO

Os materiais (nano)particulados de óxido de cobre vem sendo amplamente estudados por possuírem propriedades interessantes e aplicações muito promissoras em diferentes áreas. O material de óxido de cobre (II) foi obtido utilizando acetato de cobre $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e hidróxido de sódio $[\text{NaOH}]$, via método alcotérmico. Este método de obtenção foi simples, rápido, de baixo custo e com insignificante geração de resíduos.

Diferentes métodos de caracterização e identificação morfológica e estrutural, bem como espectroscópicas foram utilizadas para obter mais informações sobre o óxido de cobre (II) e sua interação com o glifosato comercial. Por meio de DRX foi possível constatar a presença picos bem definidos que caracterizam a fase monoclinica do CuO e utilizando a fórmula de Debye-Scherrer, estimou-se um tamanho médio dos cristalitos no material particulado de 22 nm para o método feito com tratamento térmico. Além disso, as imagens de MEV e EDS mostraram que com o tratamento térmico houve a remoção de elementos traços indesejados e diminuição do tamanho do material em comparação com o método sem tratamento térmico. Pelos mapas de distribuição elementar observa-se a presença de cobre e oxigênio numa proporção estequiométrica que corrobora a formação de CuO, distribuídos uniformemente na amostra obtida com tratamento térmico.

Os resultados de FTIR e UV-vis indicam a formação de CuO, apresentando as principais frequências de estiramento Cu-O ($483, 530$ e 580 cm^{-1}) e bandas de absorção (290 e 360 nm). A equação de Tauc apontou o material um semicondutor com *band gap* de $3,25 \text{ eV}$, maior que o CuO maciço de $1,2 \text{ eV}$. Tal aumento da *band gap* sugere a formação de estruturas de CuO nanoparticulado. Os resultados de UV-vis também mostram que, tanto o glifosato quanto o óxido de cobre (II), são estáveis em etanol absoluto e apresentam uma correlação linear entre o aumento da concentração e a absorbância. Nos estudos de atividade antibacteriana deste material particulado não foi observada nenhuma atividade para faixas de concentração de $1, 2$ e 3 mg/mL . Além disso, os estudos demonstram uma interação entre o óxido de cobre (II) particulado e o glifosato comercial, cujo valor calculado para esta constante de interação representa um significativo valor, possivelmente envolvendo também interações eletrostáticas. Para entender melhor essas interações, deve-se futuramente fazer experimentos buscando investigar a variação da densidade de carga superficial do CuO particulado, com variação de condições experimentais de eletrólitos inertes e pH em meio aquoso, bem como avaliar tais efeitos frente a outras espécies iônicas e neutras derivadas de pesticidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química**. 10. ed. Rio de Janeiro, 2018.
- AWAWDEH, A. M.; HARMON, H. J. Spectrophotometric detection of pentachlorophenol (PCP) in water using immobilized and water-soluble porphyrins. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, p.1595-1601, 2005.
- BENESI, H.; HILDEBRAND, J. A. Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71, 1949.
- BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, P. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, p. 2686-2693, 2006.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v. 28, p. 1038-1045, 2005.
- DAS, D. et al. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 101, p. 430-433, 2013.
- GOBBO, L. de A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- JAIN, S.; JAIN, A.; DEVRA, V. Copper nanoparticles catalyzed oxidation of threonine by peroxomonosulfate. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 803-810, 2017.
- JUNIOR, A. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 589-593, 2002.
- KARTHIK, K. et al. Anomalias Magnéticas Dependentes da Temperatura de Nanopartículas de CuO. **Solid State Communications**, p. 564-568, 2011.
- KHAN, M. A. et al. **Nanoscience and Nanotechnology Research**, v. 3, p. 16-22, 2015.
- KOSHI, J.; GEORGE, K. C. Annealing effects on crystallite size and band gap of CuO nanoparticles. **International Journal of Materials Physics**, v. 5, p. 35-42, 2014.

MALLICK, P.; SAHU, S. Structure, microstructure and optical absorption analysis of CuO nanoparticles synthesized by sol-gel route. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 71-74, 2012.

MAMANI, B.J. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel**. 2009. Tese (Doutorado em física). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ORAL, A.Y.; MENŞUR, E.; ASLAN, M.H.; BAŞARAN, E. The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 140-144, 2004.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. Cengage Learning, 2010.

PRAKASH, I. et al. Preparation and characterization of nanocrystallite size cuprous oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1619–1624, 2007.

RAMYADEVI, J. et al. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 71, p. 114-116, 2012.

RANGEL, W.M. **Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação**. 2014. Dissertação (Pós-graduação em engenharia química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

RAWTANI, D. et al. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 749-762, 2018.

REDDY, K. R. Green synthesis, morphological and optical studies of CuO nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1150, p. 553-557, 2017.

RUI, A.; CASTRO, A.C.M.; FIÚZA, A. The Use of Nanoparticles in Soil and Water Remediation Processes. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. 315-320, 2015.

SHARMA, D.A.; GUPTA, A.; KASHYAP, R.; KUMAR, N. Spectrophotometric method for the determination of Glyphosate in relation to its environmental and toxicological analysis. **ARCH. ENVIRON. SCI**, v. 6, p 42-49, 2012.

SHARMILA, G. et al. Biogenic synthesis of CuO nanoparticles using Bauhinia tomentosa leaves extract: Characterization and its antibacterial application. **Journal of Molecular Structure**, v. 1165, p. 288-292, 2018.

SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Francis X; KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

SINGH, P. K. et al. Synthesis and characterization of CuO nanoparticles using strong base electrolyte through electrochemical discharge process. **Bulletin of Materials Science**, v. 39, p. 469-478, 2016.

SMART, Leslie; MOORE, Elaine. **Solid state chemistry: an introduction**. 2. ed. Chapman & Hall, 1995.

SURAMWAR, N. V.; THAKARE, S. R.; KHATY, N. T. One pot synthesis of copper nanoparticles at room temperature and its catalytic activity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, 2016.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A.: Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica status solidi**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

UDAYABHANU, P.C. et al. Tinospora cordifolia mediated facile green synthesis of cupric oxide nanoparticles and their photocatalytic, antioxidant and antibacterial properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 33, p. 81-88, 2015.

VAN BRUGGEN, A.H.C. et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate, **Science of The Total Environment**. v. 616–617, p. 255-268, 2018.

VARUGHESE G., RINI V., SURAJ S. P., USHA K. T. Characterisation and optical studies of copper oxide nanostructures doped with lanthanum ions. **Advances in Materials Science**, v. 14, p. 49-60, 2014.

VERMA, M.; KUMAR, V.; KATOCH, A. Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 76, p. 55-60, 2018.

WOLD, Aaron; DWIGHT, Kirby. **Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides**. Springer, 1993.

XU, Y. et al. CuO microflowers composed of nanosheets: Synthesis, characterization, and formation mechanism. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1723–1731, 2007.

ZHANG, H.; ZHANG, M. Synthesis of CuO nanocrystalline and their application as electrode materials for capacitors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, p. 184-187, 2008.